

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-322662

(43)Date of publication of application : 24.11.1999

(51)Int.Cl. C07C 49/587

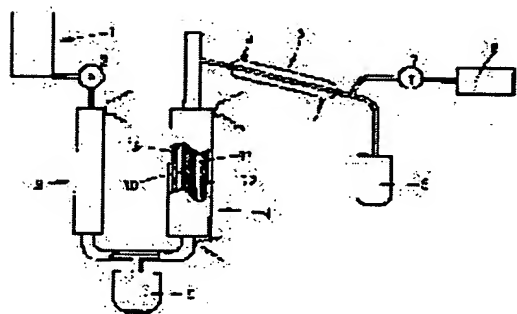
C07C 45/51

(21)Application number : 10-124717 (71)Applicant : TAKASAGO INTERNATL CORP

(22)Date of filing : 07.05.1998 (72)Inventor : YAGI MISAO
ITAKURA KEISUKE
YAMAMOTO KENICHI
AMANO AKIRA

(54) PRODUCTION OF 5-CYCLOHEXADECEN-1-ONE AND PRODUCTION UNIT THEREFOR

(57) Abstract:



PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for continuously producing 5-cyclohexadecen-1-one in high efficiency in a short time from 1,2-divinylcyclododecanol without any side reaction.

SOLUTION: This method for producing 5-cyclohexadecen-1-one comprises the following process: a heated flash unit 3 put to a vacuum of ≤ 5 mmHg using a vacuum pump 8 is fed with 1,2-divinylcyclododecanol as the feedstock from a feedstock container 1 by the aid of a metering pump 2; the 1,2-divinylcyclododecanol vaporized with the flash unit 3 is heated to 400-650°C and fed to a reactor 4 put to a vacuum of ≤ 5 mmHg where the 1,2-divinylcyclododecanol is converted to the aimed 5-cyclohexadecen-1-

one; the reaction product is then discharged via the top of the reactor, cooled, and then recovered as the aimed 5-cyclohexadecen-1-one into a recovery vessel 6. In the above process, depressurization of the relevant units is preferably conducted using the vacuum pump 8 via a hydrogen chloride gas trap 7 consisting of sodium methylate/methanol or the like chilled to -78 to -100°C.

DETAILED DESCRIPTION

[0001] [Industrial Application]

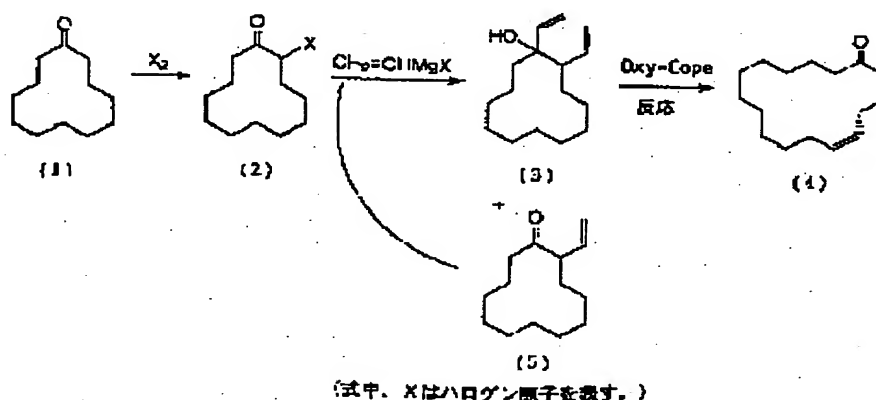
This invention relates to the new manufacturing method of 5-cyclohexa decene-1-ON and its manufacturing installation, the method of manufacturing 5-cyclohexa decene-1-ON by the oxy-Co-op reaction from 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol in a detail, and its manufacturing installation further.

[0002] [Description of the Prior Art]

5-cyclohexa decene-1-ON has a comparatively strong musk scent, and is widely known as a compound useful as a raw material of perfume. This 5-cyclohexa decene-1-ON is usually manufactured according to a degree type.

[0003]

[Formula 1]



(式中、Xはハロゲン原子を表す。)

[0004] Halogenate cyclo dodeca non (1) first and 2-halogeno cyclo dodeca non (2) is compounded. 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol (3) is manufactured by the reaction of the 2-halogeno cyclo dodeca non (2) and vinyl magnesium GURINIYA which were obtained by this. Furthermore, this 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol (3) are converted into 5-cyclohexa decene-1-ON (4) by the oxy-Co-op reaction, and the 5-cyclohexa decene-1-ON which is the specified substance is obtained by refining after that.

[0005] A cis- object and a transformer object exist in 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol (3), a transformer object is turned on [5-cyclohexa decene-1-] quantitatively, and a cis- object concurs with side reaction and does not convert it into 5-cyclohexa decene-1-ON quantitatively. Moreover, as for a reaction rate, although the direction of a theoretical yield of a transformer object is about 100% in early stages of early, therefore a reaction, a theoretical yield falls and goes as a reaction progresses.

[0006] Moreover, in the reaction of 2-halogeno cyclo dodeca non (2) and vinyl magnesium GURINIYA, 2-vinyl cyclo dodeca non (5) is generated with 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol (3). Since 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol (3) is generated

through 2-vinyl cyclo dodeca non (5), it is difficult for stopping this byproduct. Although it is easily convertible for 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol (3) which is the specified substance if this 2-vinyl cyclo dodeca non (5) reacts with a vinyl magnesium GURINIYA reagent again, reactivity isomerizes to resinification or an unnecessary ethylidene ketone simply highly.

[0007] Generally the oxy-Co-op reaction used in case 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol (3) is conventionally converted into 5-cyclohexa decene-1-ON (4) is performed by heating, after dissolving a reaction raw material in remaining as it is or a solvent (512 7 for example, Tetrahedron Letters No. pp.509- 1970). The approach same also in case 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol to 5-cyclohexa decene-1-ON is manufactured is taken conventionally. To JP,52-42787,B Preferably 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol The inside of an inert gas air current, The method of manufacturing 5-cyclohexa decene-1-ON by heating at the temperature of 180-250° C in a non-solvent or a suitable solvent for about 3 hours to JP,55-34781,B The method of manufacturing 5-cyclohexa decene-1-ON by being liquefied as it is, or dissolving in a solvent, and heat-treating 1 which is not refined [purification or] and 2-divinyl cyclo dodecanol In JP,52-39025,B, 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol Moreover, N-N-2 permutation carboxylic amide The method of manufacturing 5-cyclohexa decene-1-ON by heat-treating under coexistence of N-permutation lactams or sulfoxides to JP,58-13528,B The method of manufacturing 5-cyclohexa decene-1-ON is indicated by by heat-treating 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol under existence of specific phosphorus compounds.

[0008] [Problem(s) to be Solved by the Invention] In these well-known manufacturing methods, it is required to heat-treat in the temperature of 150-350° C for about several hours, in order to fully react although the 5-cyclohexa decene-1-ON which is the specified substance is obtained by high yield. In manufacture effectiveness is bad and using a solvent, while a reaction also serves as a batch type while a reaction takes long duration, and becoming high cost, it is necessary to remove a solvent after reaction termination, and vacuum distillation needs to recover the specified substance. Moreover, conventionally, when performing an oxy-Co-op reaction in a well-known approach by using 1 non-refined and 2-divinyl cyclo dodecanol as a raw material, it remains in a raw material and it is also mentioned by collecting again that negative side reaction -- 2-vinyl cyclo dodeca non which can be used as a manufacture raw material of 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol will isomerize to an ethylidene ketone by heat-treatment -- occurs.

[0009] This invention does not have a trouble in the manufacturing method of such conventional 5-cyclohexa decene-1-ON, namely, while it can manufacture 5-cyclohexa decene-1-ON by high yield by the short-time reaction The simplification of a production process and continuation-ization can raise manufacture effectiveness. And it aims at offering the manufacturing method of the 5-cyclohexa decene-1-ON which does not have side reaction other than an oxy-Co-op reaction in the case of conversion to 5-cyclohexa decene-1-ON, and the manufacturing installation for it.

[0010] [Means for Solving the Problem]

As a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned purpose should be attained, under reduced pressure of 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol, by

heat-treating at an elevated temperature in a gaseous-phase condition, this invention person used to find out that the conventional trouble is solvable at once, and used to accomplish this invention.

[0011] That is, invention of **** 1 is the manufacturing method of the 5-cyclohexa decene-1-ON characterized by heating 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol at 400-650° C in a gaseous-phase condition under reduced pressure.

[0012] Invention of **** 2 is the manufacturing method of the 5-cyclohexa decene-1-ON characterized by to cool the reactant gas which introduces into a 400-650-degree C reaction field the gas which heated the raw material liquid containing 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol in the bottom of reduced pressure, and temperature of less than 400° C, was made to evaporate beforehand at least 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol, and was evaporated under reduced pressure, and flows out of the reaction field after reaction termination.

[0013] Invention of **** 3 is the manufacturing method of the 5-cyclohexa decene-1-ON characterized by making a pressure into whenever [whenever / reduced pressure / below the maximum vapor tension of 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol], for example, the pressure of 5 or less mmHg, in the 1st or 2nd above-mentioned invention.

[0014] Invention of **** 4 is the manufacturing method of the 5-cyclohexa decene-1-ON characterized by collecting after rectifying, in case the gas discharged from the reaction field is cooled and 5-cyclohexa decene-1-ON is collected in the 2nd or 3rd above-mentioned invention.

[0015] Invention of **** 5 collects 2-vinyl cyclo dodeca non from the rough 5-cyclohexa decene-1-ON which cooled and obtained this reactant gas from the reactant gas discharged from the reaction field in the above 2nd - the 4th invention. It is the manufacturing method of the 5-cyclohexa decene-1-ON characterized by carrying out recycle use of this collected 2-vinyl cyclo dodeca non as synthetic powder of 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol.

[0016] Invention of **** 6 is the manufacturing method of the 5-cyclohexa decene-1-ON characterized by being cooled, establishing a hydrogen halide trap means to contain an alkali-metal alcoholate or an alkali-metal hydroxide, between a reduced pressure means to decompress a reaction field at least, and a reaction field, and decompressing a reaction field through this hydrogen halide trap means in the above 1st - the 5th invention.

[0017] An evaporation means by which invention of **** 7 evaporates the raw material containing at least 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol, 1 of a gaseous-phase condition, a reaction means to convert 2-divinyl cyclo dodecanol into 5-cyclohexa decene-1-ON which were heated by 400-650° C, It is the manufacturing installation of the 5-cyclohexa decene-1-ON characterized by having a reduced pressure means for decompressing a recovery means to collect the formed 5-cyclohexa decene-1-ON and said gaseous-phase means, a reaction means, and a recovery means.

[0018] Invention of **** 8 is the manufacturing installation of the 5-cyclohexa decene-1-ON characterized by filling up the reaction means with the filler in the 7th above-mentioned invention.

[0019] Invention of **** 9 is the manufacturing installation of the 5-cyclohexa decene-1-ON characterized by establishing further a hydrogen halide trap means to contain an alkali-metal alcoholate or an alkali-metal hydroxide in the 7th or 8th above-mentioned invention.

[0020] Hereafter, this invention is explained to a detail, referring to drawing.

[0021] Drawing 1 is an example of the manufacturing installation of this invention. For a cooling system and 6, as for hydrochloric-acid gas-trap equipment and 8, the container for resultant recycling and 7 are [the flash unit a metering pump and whose 3 one is evaporation means as for a raw material container and 2; and 4 / a reactor and 5 / a decompression device and 9] the containers for non-evaporating object recycling among drawing 1. A flash unit 3, a reactor 4, and the container 6 for resultant recycling are decompressed by coincidence with a decompression device 8. 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol used as a raw material may be a crude material which could be refined and is not refined.

[0022] First, 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol which is a reaction raw material is supplied to a flash unit 3 by the metering pump 2 from the raw material container 1. In this example, the flash unit 3 consists of tubed part material heated at the heater from the exterior, and is made into the temperature which needs at least 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol to evaporate in the pressure in a flash unit. As for evaporation temperature, it is desirable to carry out at the temperature of the range from which unnecessary reactions, such as side reaction, do not occur. In this invention, since a reaction field is made into 400° C or more so that it may mention later, it considers as the temperature of less than 400° C. Although desirable temperature changes with extent of reduced pressure, in the pressure of 2 or less mmHgs, generally in flash plate evaporation, it is 150-250° C, and is 200-250° C preferably. proper in the filler which carried out proper configurations, such as the shape of the shape of a ball, and hollow, in order to enlarge the thermal efficiency or the heat capacity within a flash unit 3 -- amount restoration may be carried out. If 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol which is a reaction raw material is continuously introduced into a flash unit 3 by the metering pump 2 from the raw material container 1, 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol will be evaporated immediately, and an evaporation object will be sent to a reactor 4. On the other hand under the pressure within a flash unit 3, and temperature, the matter which is not evaporated is collected by the container 9 for non-evaporating object recycling prepared between the flash unit 3 and the reactor 4. About the impurity in the collected raw material, and a polymerization object, it is good to enable it to extract suitably from the container 9 for non-evaporating object recycling. In addition, what is necessary is to heat 1 of a raw material, and 2-divinyl cyclo dodecanol directly [bottom of reduced pressure], and just to make them evaporate, without forming a flash unit, if 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol is made to only evaporate. Moreover, the function as evaporation equipment can be given to the container 9 for non-evaporating object recycling, and a flash unit and the container for non-evaporating object recycling can also be made into the thing of one. In this invention, recovery of evaporation of 1 and 2-divinyl

cyclo dodecanol, an oxy-Co-op reaction, and 5-cyclohexa decene-1-ON is usually performed to the bottom of the same pressure. whenever [therefore, whenever / reduced pressure / less than / below the maximum vapor tension of 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol whose pressure in the case of evaporation is a pressure for which it was usually suitable as a pressure of a reaction field], for example, 5 mmHg, desirable -- 0.1 - 2mmHg extent -- it considers as 0.2 - 1mmHg extent still more preferably.

[0023] Although a reactor 4 is not used in order to offer a reaction field to 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol which was evaporated and changed into the gaseous-phase condition, and especially the configuration of reactor 4 the very thing is not limited, the tubing-like reactor (coil) 11 is usually used. As long as it can bear the pyrogenetic reaction under reduced pressure and does not have a bad influence on a reaction as the quality of the material which constitutes a reactor 4, what kind of thing may be used. In this reaction, since demineralization-ized water elementary process may occur and hydrochloric acid gas may be generated in case the chloride impurity of a minute amount exists in a raw material in many cases and it reacts for this reason, as for the quality of the material of a reactor, it is more desirable that it is what is not invaded by the acid. As such an ingredient, the glass of nonmetals, such as a metal, for example, copper, a copper alloy, industrial use nickel, a nickel-Cr-Mo alloy, gold, silver, a tantalum, and stainless steel, a quartz, carbon, etc. are mentioned. In these, it excels in a mechanical strength and the metal which is the good conductor of heat is desirable. Moreover, when using a tubing-like thing as a reactor, a thing with a bore [of 5-200mm] and a die length of about 50-3000mm is usually used. If required, since the thermal efficiency of a reactor will be gathered into a reactor and the homogeneity heating effectiveness in a reactor will be acquired again, it can be filled up with packing 12. As long as this packing can gather the thermal efficiency of a reactor, and can attain the homogeneity heating effectiveness in a reactor again and can form the proper continuous space in a reactor, what kind of thing is sufficient as it. If an example of packing is given, the packing generally used, for example as metal spherical objects, such as a ball bearing of proper magnitude, and packing of a distilling column, for example, HERIPAKKU, (Tokyo special wire gauze incorporated company make), SURUZA packing (Sumitomo a heavy industrial machine industrial incorporated company make), etc. will be mentioned.

[0024] A reactor 4 is heated from the outside by means of conventionally well-known arbitration, such as a ribbon heater, a mantle heater, etc. which are the heating object 13. The temperature in a reaction field, i.e., a reactor, is measured with the thermometer 10 installed near the reaction field center section of the outer wall of a coil 11. Although it is not limited that the temperature in a reactor should just be the temperature of the range which can attain the purpose of this invention especially since desirable reaction temperature changes with various conditions, such as extent of reduced pressure in a reactor, a configuration of a reactor, die length, a tube diameter, and the amount of feeding, it is 400-650° C under reduced pressure of 5 or less mmHg. When reaction temperature is lower than 400° C, generally a rate of reaction becomes low, there is an inclination for the invert ratio to 5-cyclohexa decene-1-ON of 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol to fall, and effectiveness stops being able to say it as a good approach industrially. If 650° C is exceeded, although it will be thought that it is based on decomposition or side

reaction, the inclination for the yield of 5-cyclohexa decene-1-ON to fall becomes large, and it becomes moreover, less practical. Moreover, although the heating processing time changes with whenever [stoving temperature] etc. whenever [reduced pressure], generally it happens very much for a short time. Generally the amount of supply of a raw material is made into 30g / about 5 minutes, when it changes with whenever [reduced pressure] etc., for example, uses the thing of an about 25mm tube diameter as a reactor whenever [path / of a reactor /, die-length, and stoving temperature]. However, even if there is more amount of supply than this, the thing good at least is natural.

[0025] A resultant is discharged from the crowning of a reactor 4, it is cooled by the cooling system 5 and unreacted raw materials, such as 2-vinyl cyclo dodeca non, are collected by the container 6 for recycling with the 5-cyclohexa decene-1-ON which is the specified substance. At a liquid phase reaction, unstable 2-vinyl cyclo dodeca non is also collected almost quantitatively in the approach of this invention. In the approach of this invention, since the boiling point goes up from 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol, 5-cyclohexa decene-1-ON has the merit that separation of 2-vinyl cyclo dodeca non becomes easy compared with the case where 2-vinyl cyclo dodeca non is separated from 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol, in a raw material phase. moreover, in gaseous phase reaction, an expensive solvent is also unnecessary, and as compared with a liquid phase reaction, the productive efficiency per unit volume is also boiled markedly, and is improved. Moreover, since the approach of this invention serves also as rough distillation and does not contain a high boiling point object in a distillate at all, separation of 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol also becomes easy. And the greatest merit of this invention is that can carry out continuation manufacture of the 5-cyclohexa decene-1-ON, and full automation can attain easily.

[0026] In addition, in this invention, separation / purification process can be established after a reactor, and separation of a reaction mixture and recovery can be performed. Generally distillation is used for separation of a reaction mixture. When carrying out extensive processing industrially, it is desirable to adopt a continuous distillation method advantageous to automation. Front ruble and 2-vinyl cyclo dodeca non, if an example of this continuous distillation method is shown, four distilling columns will be used and collecting middle-cut and 5-cyclohexa decene-1-ON will be respectively raised as each overhead fraction. A back fraction is obtained from the bottom of the last column [4th]. thus, 2-vinyl cyclo dodeca non separated and collected is returned to a GURINIA reaction process -- having -- moreover, 5-cyclohexa decene-1-ON -- as it is -- or pass purification processes, such as distillation and a crystallizing process, further -- it considers as a product. What is necessary is just to use about 10-40 steps of usual fractionating towers for these separation and purification.

[0027] Moreover, it is not necessary to necessarily carry out separation of a reaction mixture, and purification to a reaction succeedingly. 2-vinyl cyclo dodeca non, that is, the reaction mixture discharged from the reactor is once cooled, and after obtaining the crude 5-cyclohexa decene-1-ON liquid which consists of liquid of a reaction mixture, 5-cyclohexa decene-1-ON may be separated by the distillation like the above etc. like the above, 2-vinyl cyclo dodeca non is returned to a GURINIA reaction process, and these matter uses it as synthetic powder of 1 and 2-divinyl

cyclo dodecanol -- having -- moreover, 5-cyclohexa decene-1-ON -- as it is -- or pass purification processes, such as distillation and a crystallizing process, further -- it considers as a product.

[0028] By the way, although the whole is decompressed by the decompression devices 8, such as a vacuum pump, a flash unit 3, a reactor 4, and the container 6 for recycling have a possibility that demineralization-ized water elementary process may occur in reaction time, and a decompression device 8 may hurt with the generated hydrochloric acid gas, when a halogenide, for example, a chloride impurity etc., exists in a raw material. In order to prevent this, to a sake, it is desirable to decompress through the hydrogen halide trap 7, for example, a hydrochloric-acid gas trap. It is desirable to use the SOJUMU methylete / methanol cooled by -78°C - -100°C by the thing which contains the cooled alkali-metal alcoholate or alkali-metal hydroxide as this hydrogen halide trap, for example, an acetone dry ice bus, liquid nitrogen, etc. Thereby, the decompression device by hydrochloric acid gas etc. hurts, there is nothing and the whole equipment can be maintained to a high vacuum.

[0029] In this invention, 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol is used as a reaction raw material although 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol used as a raw material can be manufactured by various approaches -- said -- it carried out -- as -- general -- the GURINIYA reagent of an excessive amount -- using it -- 1-KURORU cyclo dodeca non -- the Grignard reaction of (2) -- carrying out -- a heating transition reaction -- 2-vinyl cyclo dodeca -- non, it is referred to as (5) and 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol (3) is succeedingly generated by the reaction with the remaining GURINIYA reagents. these processes usually being performed by the one pot, a resultant being extracted with the toluene after rinsing under acidity, and 1 [little] thru/or little 50%NaOH water solution washing an extract, and condensing after desiccation filtration -- rough -- it considers as 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol. this -- rough -- 2which did not reach even end product other than 1 which is the specified substance, and 2-divinyl cyclo dodecanol-vinyl cyclo dodeca non, in 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol, various compounds, such as a by-product of that isomerization object and the Krol compound, a vinyl chloride GURINIYA addition reaction object, and other high-boiling point compounds, contain. this -- rough -- 1 around 50 % of the weight and 2-divinyl cyclo dodecanol are usually contained in 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol, and purification 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol can be obtained by vacuum distillation. it is not refined in the following examples -- rough -- although 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol is used as a raw material, even if it uses refined 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol, 5-cyclohexa decene-1-ON can be manufactured similarly.

[0030] [Example] Hereafter, this invention is not limited by this although an example explains this invention still more concretely.

[0031] It is example 1 raw material -- rough -- the column which taught 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol 20g to 50ml distilling flask, and was filled up with HERIO pack No.4 for this distilling flask -- it set in 150mm of merits, and the reactor made from stainless steel of 25mm of tower diameters. On the other hand, a reactor is heated at $450-500^{\circ}\text{C}$ at a ribbon heater, operates it and made overhead temperature to have decompressed the whole equipment to 0.5-0.2mHg, to have heated the flask with which the raw material was prepared at $130-150^{\circ}\text{C}$, to have

made 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol evaporate, to consider as 115-120° C, and distill like the usual vacuum distillation. Most decomposition products were not obtained in the product. Vacuum distillation of the distillate was carried out and 5-cyclohexa decene-1-ON and 2-vinyl cyclo dodeca non were obtained. The theoretical yield to the 5-cyclohexa decene-1-ON from 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol was 87.5% (100% of invert ratios). In addition, whenever [stoving temperature] is the temperature of the external center section of the reactor.

[0032] Continuation manufacture of the 5-cyclohexa decene-1-ON was carried out using the equipment shown in example 2 drawing 1 . First, the raw material was supplied to the flash unit 3 with the metering pump 2 from the reaction raw material container 1 by 6g amount of supply for /. The bore with which HERIO pack No.4 were filled up into the interior consists of a cylinder with 25mm and a die length of 250mm made from stainless steel, and the flash unit is heated by 200-250° C at the ribbon heater. This heating is succeedingly performed from a flash unit outlet to the entry of a reactor 4. The interior is filled up with HERIO pack No.4 [165ml], a reactor 4 consists of a cylinder made from stainless steel whose bore is 25mm and whose die length is 400mm, and die length of 250mm is heated from a perimeter by the mantle heater. At this time, all the inside of equipment is decompressed by the pressure of 0.5mmHg(s) with the vacuum pump 8. It reacted on the conditions heated so that the coil outside-surface temperature of the center of a heating unit might become 500° C, 530° C, 560° C, 600° C, and 650° C, and resultants were collected. The yield of 5-cyclohexa decene-1-ON at each temperature and the recovery of 2-vinyl cyclo dodeca non are shown in drawing 2 . In drawing 2 , ** shows the yield of 5-cyclohexa decene-1-ON, and - shows the recovery of 2-vinyl cyclo dodeca non. As shown in drawing 2 , the yield of 5-cyclohexa decene-1-ON is about 87% whenever [stoving temperature / of 500-600° C], and the recovery of 2-vinyl cyclo dodeca non is about 100%. Moreover, in 650° C, the recovery of 2-vinyl cyclo dodeca non of the yield of 5-cyclohexa decene-1-ON was 66% 68%.

[0033] The example 2 was repeated except making whenever [example stoving temperature of comparison] into 700° C. Although the result was shown in drawing 2 , the yield of 5-cyclohexa decene-1-ON was 44%, and the recovery of 2-vinyl cyclo dodeca non was 23%.

[0034] In addition, in this example of a comparison, although it thought for decomposition, whenever [reduced pressure] fell to 4.1mmHg(s).

[0035] [Effect of the Invention]

As stated above, the following effectiveness can be acquired by the manufacturing method and manufacturing installation of this invention.

[0036] (1) Under a high vacuum, in the state of a gaseous phase, since 5-cyclohexa decene-1-ON of 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol is converted, compared with a liquid phase reaction, intermolecular distance is large, for this reason, side reaction, such as a polymerization between molecules, does not occur, but 5-cyclohexa decene-1-ON can be obtained, without being accompanied by side reaction in high yield and a short time.

[0037] (2) since reaction, simultaneously distillation are also performed not using a solvent on the occasion of a reaction -- tar -- after treatment, such as omission distillation and solvent recovery, is unnecessary, and moreover, continuous running is possible, and it can fertilize and automate (full automation) and excel industrially.

[0038] (3) When a crude material is used as a reaction raw material, side reaction, such as disassembly of useful matter, such as 2-vinyl cyclo dodeca non in a reaction raw material, and isomerization, does not occur, but unreacted useful matter can be collected after about 100% reaction.

CLAIMS

[Claim 1] The manufacturing method of the 5-cyclohexa decene-1-ON characterized by heating 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol at 400-650° C in a gaseous-phase condition under reduced pressure.

[Claim 2] The manufacturing method of the 5-cyclohexa decene-1-ON characterized by to cool the reactant gas which introduces into a 400-650-degree C reaction field the gas which heated the raw material liquid containing 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol in temperature of less than 400° C under reduced pressure, was made to evaporate beforehand at least 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol, and was evaporated under reduced pressure, and is discharged from an after [reaction termination] reaction field.

[Claim 3] The manufacturing method of the 5-cyclohexa decene-1-ON according to claim 1. or 2 characterized by the above-mentioned pressure being 5 or less mmHg.

[Claim 4] The manufacturing method of the 5-cyclohexa decene-1-ON according to claim 2 or 3 characterized by collecting after rectifying, in case the reactant gas discharged from the reaction field is cooled and 5-cyclohexa decene-1-ON is collected.

[Claim 5] The manufacturing method of 5-cyclohexa decene-1-ON of claim 2-4 which collects 2-vinyl cyclo dodeca non and is characterized by carrying out recycle use of the collected 2-vinyl cyclo dodeca non as synthetic powder of 1 and 2-divinyl cyclo dodecanol from the rough 5-cyclohexa decene-1-ON which cooled and obtained this reactant gas from the discharged reactant gas from the reaction field given in any 1 term.

[Claim 6] The manufacturing method of 5-cyclohexa decene-1-ON given in any 1 term of claims 1-5 characterized by being cooled, establishing a hydrogen halide trap means to contain an alkali-metal alcoholate or an alkali-metal hydroxide, between a reduced pressure means to decompress a reaction field at least, and a reaction field, and decompressing a reaction field through this hydrogen halide trap means.

[Claim 7] At least 1, an evaporation means to evaporate the raw material containing 2-divinyl cyclo dodecanol, 1 of a gaseous-phase condition, a reaction means to convert 2-divinyl cyclo dodecanol into 5-cyclohexa decene-1-ON which were heated by 400-650° C, The manufacturing installation of the 5-cyclohexa decene-1-ON characterized by having a reduced pressure means for decompressing a recovery means to collect the formed 5-cyclohexa decene-1-ON and said evaporation means, a reaction means, and a recovery means.

[Claim 8] The manufacturing installation of the 5-cyclohexa decene-1-ON according to claim 7 characterized by filling up the above-mentioned reaction means with the filler.

[Claim 9] The manufacturing installation of the 5-cyclohexa decene-1-ON characterized by establishing further a hydrogen halide trap means to contain an

alkali-metal alcoholate or an alkali-metal hydroxide, in the manufacturing installation of 5-cyclohexa decene-1-ON according to claim 7 or 8.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-322662

(43) 公開日 平成11年(1999)11月24日

(51) Int.Cl.*

C 0 7 C 49/587
45/51

識別記号

F I

C 0 7 C 49/587
45/51

A

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-124717

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月7日

(71) 出願人 000169466

高砂香料工業株式会社

東京都大田区蒲田五丁目37番1号

(72) 発明者 八木 操

神奈川県平塚市西八幡一丁目4番11号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 板倉 啓祐

神奈川県平塚市西八幡一丁目4番11号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 山本 憲一

神奈川県平塚市西八幡一丁目4番11号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 鐘尾 宏紀 (外1名)

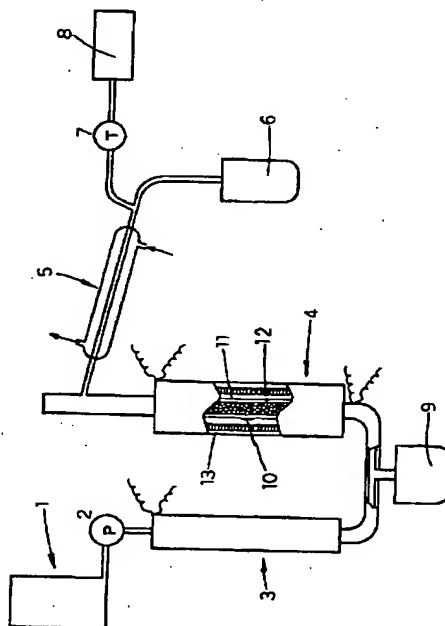
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造法および製造装置

(57) 【要約】

【目的】 1, 2-ジビニルシクロドデカノールから副反応なく、短時間で効率よく5-シクロヘキサデセン-1-オンを連続製造する方法を提供する。

【構成】 真空ポンプ8により5mmHg以下の真空にされた、加熱されたフラッシュ装置3に、原料容器1から定量ポンプ2により原料である1, 2-ジビニルシクロドデカノールが供給される。フラッシュ装置で気化された1, 2-ジビニルシクロドデカノールは、400~650℃に加熱され、5mmHg以下の真空とされた反応装置4に供給されて、1, 2-ジビニルシクロドデカノールが5-シクロヘキサデセン-1-オンに転換される。反応生成物は反応装置頂部から排出され、冷却されて目的物である5-シクロヘキサデセン-1-オンが回収容器6に回収される。装置を減圧する際、-78~-100℃に冷却されたソジウムメチレート/メタノールなどからなる塩酸ガストラップ7を介して真空ポンプ8により減圧を行うことが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 2-ジビニルシクロドデカノールを減圧下、気相状態において400～650℃で加熱することを特徴とする5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造法。

【請求項2】 1, 2-ジビニルシクロドデカノールを含有する原料液体を減圧下、400℃未満の温度に加熱して、少なくとも1, 2-ジビニルシクロドデカノールを予め気化させ、気化されたガスを減圧下400～650℃の反応領域に導入し、反応終了後反応領域から排出される反応ガスを冷却することを特徴とする5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造法。

【請求項3】 上記圧力が5mmHg以下であることを特徴とする請求項1または2記載の5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造法。

【請求項4】 反応領域から排出された反応ガスを冷却して5-シクロヘキサデセン-1-オンを回収する際に精留したのち回収することを特徴とする請求項2または3記載の5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造法。

【請求項5】 反応領域から排出された反応ガスからまたは該反応ガスを冷却して得た粗5-シクロヘキサデセン-1-オンから2-ビニルシクロドデカノンを回収し、回収した2-ビニルシクロドデカノンを1, 2-ジビニルシクロドデカノールの合成原料としてリサイクル使用することを特徴とする請求項2～4のいずれか1項記載の5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造法。

【請求項6】 少なくとも反応領域を減圧する減圧手段と反応領域の間に、冷却され、アルカリ金属アルコラートあるいはアルカリ金属水酸化物を含有するハロゲン化水素トラップ手段を設け、反応領域を該ハロゲン化水素トラップ手段を介して減圧することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造法。

【請求項7】 少なくとも1, 2-ジビニルシクロドデカノールを含有する原料を気化する気化手段、400～650℃に加熱された、気相状態の1, 2-ジビニルシクロドデカノールを5-シクロヘキサデセン-1-オンに転換する反応手段、形成された5-シクロヘキサデセン-1-オンを回収する回収手段および前記気化手段、反応手段、回収手段を減圧するための減圧手段を有することを特徴とする5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造装置。

【請求項8】 上記反応手段に充填材が充填されていることを特徴とする請求項7記載の5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造装置。

【請求項9】 請求項7または8記載の5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造装置において、アルカリ金属アルコラートあるいはアルカリ金属水酸化物を含有するハロゲン化水素トラップ手段が更に設けられていることを特徴とする5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

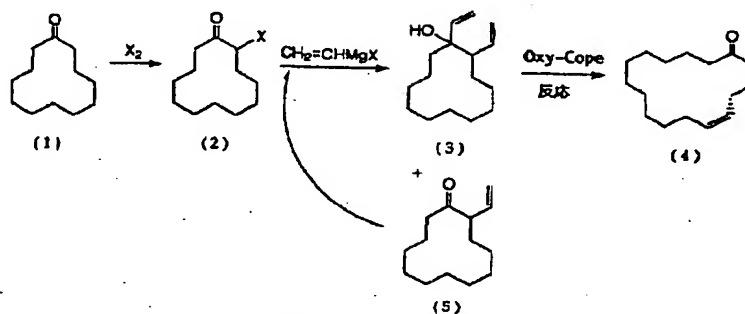
【産業上の利用分野】 本発明は、5-シクロヘキサデセン-1-オンの新規製造法およびその製造装置、更に詳細には、1, 2-ジビニルシクロドデカノールからオキシコーブ反応により5-シクロヘキサデセン-1-オンを製造する方法およびその製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 5-シクロヘキサデセン-1-オンは、比較的強いムスク香を有し、香料の原料として有用な化合物として広く知られている。この5-シクロヘキサデセン-1-オンは、通常次式に従って製造される。

【0003】

【化1】



【0004】 まずシクロドデカノン(1)をハロゲン化(例えばXはハロゲン原子を表す)反応により5-シクロヘキサデセン-1-オン(4)に転換し、その後精製することにより目的物である5-シクロヘキサデセン-1-オンを得る。

(2)とビニルマグネシウムグリニャーとの反応により1, 2-ジビニルシクロドデカノール(3)を製造し、更にこの1, 2-ジビニルシクロドデカノール(3)を

【0005】 1, 2-ジビニルシクロドデカノール(3)には、シス体とトランス体が存在し、トランス体は定量的に5-シクロヘキサデセン-1-オンになり、

シス体は副反応を併発し定量的には5-シクロヘキサデセン-1-オンに転換しない。また、反応速度はトランス体の方が早く、従って反応初期には理論収率はほぼ100%であるが、反応が進むにしたがって理論収率は下がって行く。

【0006】また、2-ハロゲノシクロドデカノン

(2)とビニルマグネシウムグリニャーとの反応においては1, 2-ジビニルシクロドデカノール(3)とともに2-ビニルシクロドデカノン(5)が生成される。

1, 2-ジビニルシクロドデカノール(3)は、2-ビニルシクロドデカノン(5)を経て生成されるため、この副生を抑えることは難しい。この2-ビニルシクロドデカノン(5)は、再度ビニルマグネシウムグリニャー試薬と反応すれば目的物である1, 2-ジビニルシクロドデカノール(3)に容易に変換できるのであるが、反応性が高く簡単に樹脂化や不要なエチリデンケトンに異性化する。

【0007】従来、1, 2-ジビニルシクロドデカノール(3)を5-シクロヘキサデセン-1-オン(4)に転換する際に利用されるオキシコーブ反応は、一般的には反応原料をそのまま、あるいは溶媒に溶解した後に加熱することにより行なわれている(例えば、Tetrahedron Letters No. 7, pp. 509~512, 1970)。1, 2-ジビニルシクロドデカノールから5-シクロヘキサデセン-1-オンを製造する際にも同様な方法が従来採られており、例えば、特公昭52-42787号公報には、1, 2-ジビニルシクロドデカノールを好ましくは不活性ガス気流中、無溶媒または適当な溶媒中で180~250℃の温度で約3時間加熱することにより5-シクロヘキサデセン-1-オンを製造する方法が、特公昭55-34781号公報には、精製あるいは未精製の1, 2-ジビニルシクロドデカノールをそのまま液状であるいは溶媒に溶解して加熱処理することにより5-シクロヘキサデセン-1-オンを製造する方法が、また特公昭52-39025号公報には、1, 2-ジビニルシクロドデカノールをN・N-二置換カルボン酸アミド類、N-置換ラクタム類、またはスルホキンド類の共存下に加熱処理することにより5-シクロヘキサデセン-1-オンを製造する方法が、特公昭58-13528号公報には、1, 2-ジビニルシクロドデカノールを特定のリン化合物の存在下に加熱処理することにより5-シクロヘキサデセン-1-オンを製造する方法が記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】これら公知の製造法では、目的物である5-シクロヘキサデセン-1-オンが高収率で得られるものの、反応を十分に行なうためには150~350℃の温度において数時間程度加熱処理することが必要で、反応に長時間を要するとともに反応もバッチ式となり製造効率が悪く、また溶媒を用いる場合

には高コストとなるとともに、反応終了後に溶媒を除去する必要もあるし、減圧蒸留により目的物を回収する必要もある。また、従来公知の方法においては、未精製の1, 2-ジビニルシクロドデカノールを原料としてオキシコーブ反応を行なう場合、原料中に残存し、再度回収することにより1, 2-ジビニルシクロドデカノールの製造原料として使用することができる2-ビニルシクロドデカノンが、加熱処理によりエチリデンケトンに異性化してしまうなどネガティブな副反応が起こることも挙げられる。

【0009】本発明は、このような従来の5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造法における問題点を有さない、即ち短時間の反応により高収率で5-シクロヘキサデセン-1-オンを製造することができるとともに、製造工程の簡素化、連続化により製造効率を高めることができ、しかも5-シクロヘキサデセン-1-オンへの転換の際にオキシコーブ反応以外の副反応のない5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造法およびそのための製造装置を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を行なった結果、1, 2-ジビニルシクロドデカノールを減圧下、気相状態において高温で加熱処理を行なうことにより、従来の問題点を一挙に解決することができることを見出して本発明を成したものである。

【0011】即ち、本第1の発明は、1, 2-ジビニルシクロドデカノールを減圧下、気相状態において400~650℃で加熱することの特徴とする5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造法である。

【0012】本第2の発明は、1, 2-ジビニルシクロドデカノールを含有する原料液体を減圧下、400℃未満の温度に加熱して少なくとも1, 2-ジビニルシクロドデカノールを予め気化させ、気化されたガスを減圧下400~650℃の反応領域に導入し、反応終了後反応領域から流出される反応ガスを冷却することの特徴とする5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造法である。

【0013】本第3の発明は、上記第1または第2の発明において、圧力を1, 2-ジビニルシクロドデカノールの飽和蒸気圧以下の減圧度、例えば5mmHg以下の圧力とすることの特徴とする5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造法である。

【0014】本第4の発明は、上記第2または第3の発明において、反応領域から排出されたガスを冷却して5-シクロヘキサデセン-1-オンを回収する際に精留したのち回収することの特徴とする5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造法である。

【0015】本第5の発明は、上記第2~第4の発明において、反応領域から排出された反応ガスからまたは該反応ガスを冷却して得た粗5-シクロヘキサデセン-1

ーオンから2-ビニルシクロデカノンを回収し、この回収した2-ビニルシクロデカノンを1, 2-ジビニルシクロデカノールの合成原料としてリサイクル使用することを特徴とする5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造法である。

【0016】本第6の発明は、上記第1～第5の発明において、少なくとも反応領域を減圧する減圧手段と反応領域の間に、冷却され、アルカリ金属アルコラートあるいはアルカリ金属水酸化物を含有するハロゲン化水素トラップ手段を設け、反応領域を該ハロゲン化水素トラップ手段を介して減圧することを特徴とする5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造法である。

【0017】本第7の発明は、少なくとも1, 2-ジビニルシクロデカノールを含有する原料を気化する気化手段、400～650℃に加熱された、気相状態の1, 2-ジビニルシクロデカノールを5-シクロヘキサデセン-1-オンに転換する反応手段、形成された5-シクロヘキサデセン-1-オンを回収する回収手段および前記気相手段、反応手段、回収手段を減圧するための減圧手段を有することを特徴とする5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造装置である。

【0018】本第8の発明は、上記第7の発明において、反応手段に充填材が充填されていることを特徴とする5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造装置である。

【0019】本第9の発明は、上記第7または第8の発明において、アルカリ金属アルコラートあるいはアルカリ金属水酸化物を含有するハロゲン化水素トラップ手段が更に設けられていることを特徴とする5-シクロヘキサデセン-1-オンの製造装置である。

【0020】以下、本発明を図を参照しつつ詳細に説明する。

【0021】図1は、本発明の製造装置の一例である。図1中、1は原料容器、2は定量ポンプ、3は気化手段であるフラッシュ装置、4は反応装置、5は冷却装置、6は反応生成物回収容器、7は塩酸ガストラップ装置、8は減圧装置、9は非気化物回収容器である。フラッシュ装置3、反応装置4、反応生成物回収容器6は減圧装置8により同時に減圧される。原料として用いられる1, 2-ジビニルシクロデカノールは、精製されたものでもよいし、精製されていない粗製品であってもよい。

【0022】まず、反応原料である1, 2-ジビニルシクロデカノールは、原料容器1から定量ポンプ2によりフラッシュ装置3に供給される。フラッシュ装置3は、本例においては、外部よりヒーターにより加熱された筒状部材からなっており、少なくとも1, 2-ジビニルシクロデカノールがフラッシュ装置内の圧力において気化するに必要な温度とされる。気化温度は、副反応など不必要な反応が起こらない範囲の温度で行うのが好

ましい。本発明においては、後述するように反応領域は400℃以上とされるので、400℃未満の温度とされる。好ましい温度は、減圧の程度により異なるが、2 mmHg以下の圧力においては、一般的にはフラッシュ気化の場合150～250℃であり、好ましくは200～250℃である。フラッシュ装置3内での熱効率あるいは熱容量を大きくするためにボール状、中空状等適宜の形状をした充填材を適宜の量充填しておいてもよい。原料容器1から反応原料である1, 2-ジビニルシクロデカノールがフラッシュ装置3に定量ポンプ2により連続的に導入されると、1, 2-ジビニルシクロデカノールは即座に気化し、気化物は反応装置4へと送られる。一方フラッシュ装置3内での圧力及び温度の下では気化しない物質はフラッシュ装置3と反応装置4との間に設けられた非気化物回収容器9に回収される。回収された原料内の不純物、重合物などについては、非気化物回収容器9から適宜抜き出せるようにしておくことよい。なお、単に1, 2-ジビニルシクロデカノールを気化させるだけであれば、フラッシュ装置を設けることなく、原料の1, 2-ジビニルシクロデカノールを減圧下直接加熱して気化させればよい。また非気化物回収容器9に気化装置としての機能を持たせ、フラッシュ装置と非気化物回収容器とを一体のものとすることもできる。本発明においては、1, 2-ジビニルシクロデカノールの気化、オキシコープ反応、5-シクロヘキサデセン-1-オンの回収は通常同一の圧力下において行われる。従って、気化の際の圧力は、通常反応領域の圧力として適した圧力である、1, 2-ジビニルシクロデカノールの飽和蒸気圧以下の減圧度、例えば5 mmHg以下、好ましくは0.1～2 mmHg程度、更に好ましくは0.2～1 mmHg程度とされる。

【0023】反応装置4は気化されて気相状態となった1, 2-ジビニルシクロデカノールに対し反応領域を提供するために用いられるもので、反応装置4自体の形状は特に限定されるものではないが、通常管状の反応装置(反応管)11が用いられる。反応装置4を構成する材質としては、減圧下での高温反応に耐えられ、反応に悪影響を与えないものであればどのようなものでもよい。本反応においては、原料中に微量の塩化物不純物が存在することが多く、このため反応を行う際に脱塩化水素反応が起こり、塩酸ガスが発生することがあるため、反応装置の材質は酸に侵されないものであることがより好ましい。このような材料としては、金属、例えば銅、銅合金、工業用ニッケル、Ni-Cr-Mo合金、金、銀、タンタル、ステンレス等、非金属のガラス、石英、炭素などが挙げられる。これらの中では、機械的強度に優れ、熱の良導体である金属が好ましいものである。また、反応装置として管状のものをを用いる場合、通常内径5～200 mm、長さ50～3000 mm程度のものが用いられる。必要であれば、反応装置内には反応装置の

熱効率を上げまた反応装置内の均一加熱効果を得るため、充填物12を充填することができる。この充填物は、反応装置の熱効率を上げまた反応装置内の均一加熱効果を達成することが出来、また反応装置内に適宜の連続した空間を形成しうるものであればどのようなものでもよい。充填物の一例を挙げると、例えば適宜の大きさのボールベアリング等の金属製の球状物や、蒸留塔の充填物として一般に用いられている充填物、例えばヘリパック（東京特殊金網株式会社製）あるいはスルーザバック（住友重機工業株式会社製）などが挙げられる。

【0024】反応装置4は、例えば加熱体13であるリボンヒーター、マントルヒーターなど従来公知の任意の手段により外部から加熱される。反応領域、即ち反応装置内の温度は、例えば反応管11の外壁の反応領域中央部付近に設置された温度計10により測定される。反応装置内の温度は、本発明の目的を達成しうる範囲の温度であれば良く、好ましい反応温度は反応装置内の減圧の程度、反応装置の形状、長さ、管径、原料供給量など種々の条件により異なるため特に限定されるものではないが、5mmHg以下の減圧下において400～650℃である。反応温度が400℃より低い場合には、一般的に反応速度が低くなり、1, 2-ジビニルシクロドデカノールの5-シクロヘキサデセン-1-オンへの転化率が下がる傾向があり、工業的に効率がよい方法とはいえなくなる。また、650℃を越えると分解あるいは副反応などによると考えられるが5-シクロヘキサデセン-1-オンの収量が低下する傾向が大きくなり、実用的でなくなる。また、加熱処理時間は、減圧度、加熱温度などにより異なるが、一般にごく短時間で起こる。原料の供給量は、反応装置の径、長さ、加熱温度、減圧度などにより異なり、例えば反応装置として25mm程度の管径のものを用いる場合には、一般に30g/5分程度とされる。しかし、供給量がこれより多くても少なくともよいことは勿論である。

【0025】反応生成物は反応装置4の頂部より排出され、冷却装置5により冷却されて目的物である5-シクロヘキサデセン-1-オンとともに2-ビニルシクロドデカノンなどの未反応原料が回収容器6に回収される。液相反応では不安定な2-ビニルシクロドデカノンも、本発明の方法においてはほぼ定量的に回収される。本発明の方法においては、5-シクロヘキサデセン-1-オンは1, 2-ジビニルシクロドデカノールより沸点が上昇するため、原料段階で1, 2-ジビニルシクロドデカノールから2-ビニルシクロドデカノンを分離する場合に比べ2-ビニルシクロドデカノンの分離が容易になるというメリットがある。また、気相反応では高価な溶媒も不要であり、単位容積あたりの生産効率も液相反応に比較して、格段に改善される。また本発明の方法は粗蒸留も兼ね留出物に高沸点物を全く含まないため、1, 2-ジビニルシクロドデカノールの分離も容易になる。そ

して、本発明の最大のメリットは5-シクロヘキサデセン-1-オンを連続製造することができ、無人化が容易に達成できることである。

【0026】なお、本発明においては、反応装置に続けて分離・精製工程を設け、反応混合物の分離、回収を行うことができる。反応混合物の分離には、一般に蒸留法が用いられる。工業的に大量処理する場合には、自動化に有利な連続蒸留方式を採用するのが望ましい。この連続蒸留方式の一例を示すと、蒸留塔を4本使用し、各塔頂留分として、各々、前留、2-ビニルシクロドデカノン、中間留分、5-シクロヘキサデセン-1-オンを回収することがあげられる。最後の第4塔の塔底からは後留分が得られる。このようにして分離、回収された2-ビニルシクロドデカノンはグリニア反応工程に戻され、また5-シクロヘキサデセン-1-オンはそのまま、または更に蒸留、晶析工程などの精製工程を経て製品とされる。これらの分離、精製には、10～40段程度の通常の精留塔を用いればよい。

【0027】また、反応混合物の分離、精製は、必ずしも反応に引き続いて行う必要はない。すなわち、反応装置から排出された反応混合物を一旦冷却して、反応混合物の液からなる粗製5-シクロヘキサデセン-1-オン液を得たのち、上記のごとき蒸留法等により、2-ビニルシクロドデカノンおよび5-シクロヘキサデセン-1-オンを分離してもよい。これらの物質は、上記と同様、2-ビニルシクロドデカノンはグリニア反応工程に戻されて1, 2-ジビニルシクロドデカノールの合成原料として用いられ、また5-シクロヘキサデセン-1-オンはそのまま、または更に蒸留、晶析工程などの精製工程を経て製品とされる。

【0028】ところで、フラッシュ装置3、反応装置4、回収容器6は、例えば真空ポンプなどの減圧装置8により全体が減圧されるが、原料中にハロゲン化合物、例えば塩化物不純物などが存在する場合、反応時に脱塩化水素反応が起こり、発生した塩酸ガスにより減圧装置8が傷むおそれがある。これを防ぐためためには、ハロゲン化水素トラップ、例えば塩酸ガストラップ7を介して減圧を行うことが好ましい。このハロゲン化水素トラップとしては、冷却された、アルカリ金属アルコラートあるいはアルカリ金属水酸化物を含有するもの、例えばアセトンドライアイスバスあるいは液体窒素などにより-78℃～-100℃に冷却されたソジウムメチレート/メタノールを用いることが好ましい。これにより、塩酸ガスなどによる減圧装置の傷みなく、装置全体を高真空に維持することができる。

【0029】本発明においては、反応原料として1, 2-ジビニルシクロドデカノールが用いられる。原料として用いられる1, 2-ジビニルシクロドデカノールは種々の方法で製造できるが、前記したように一般的には、過剰量のグリニャー試薬を使用して1-クロルシクロド

デカノン(2)とのグリニヤー反応を行い加熱転移反応により2-ビニルシクロデカノン(5)とし、引き続いて残りのグリニヤー試薬との反応により、1, 2-ジビニルシクロデカノール(3)が生成される。これらの工程は通常ワンポットで行われ、反応生成物は酸性下で水洗後トルエンで抽出され、抽出物を少量の1ないし50%NaOH水溶液で洗浄し、乾燥濾過後濃縮することにより粗1, 2-ジビニルシクロデカノールとされる。この粗1, 2-ジビニルシクロデカノールには、目的物である1, 2-ジビニルシクロデカノール以外に、最終生成物にまで達しなかった2-ビニルシクロデカノン、その異性化体、クロル化合物の副生物、塩ビグリニヤー付加反応体、その他の高沸点化合物など種々の化合物が含有されている。この粗1, 2-ジビニルシクロデカノールには通常50重量%前後の1, 2-ジビニルシクロデカノールが含まれており、減圧蒸留により精製1, 2-ジビニルシクロデカノールを得ることができる。以下の実施例では、精製されていない粗1, 2-ジビニルシクロデカノールが原料として用いられるが、精製された1, 2-ジビニルシクロデカノールを用いても同様に5-シクロヘキサデセン-1-オンを製造することができる。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

【0031】実施例1

原料である粗1, 2-ジビニルシクロデカノール20gを50ml蒸留フラスコに仕込み、この蒸留フラスコをヘリオバックNo. 4を充填した塔長150mm、塔径25mmのステンレス製反応装置にセットした。装置全体を0.5~0.2mmHgに減圧し、原料が仕込まれたフラスコを130~150℃に加熱して、1, 2-ジビニルシクロデカノールを気化させ、一方、反応装置はリボンヒーターで450~500℃に加熱し、塔頂の温度を115~120℃として通常の減圧蒸留と同様に操作、留出させた。生成物中に分解物はほとんどみられなかった。流出物を減圧蒸留して5-シクロヘキサデセン-1-オンおよび2-ビニルシクロデカノールを得た。1, 2-ジビニルシクロデカノールから5-シクロヘキサデセン-1-オンへの理論収率は87.5%(転化率100%)であった。なお、加熱温度は、反応装置の外部中央部の温度である。

【0032】実施例2

図1に示される装置を用いて、5-シクロヘキサデセン-1-オンを連続製造した。まず、原料を反応原料容器1から定量ポンプ2によりフラッシュ装置3に6g/分の供給量で供給した。フラッシュ装置は、内部にヘリオバックNo. 4が充填された内径が25mm、長さ250mmのステンレス製の円筒からなり、リボンヒーター

により200~250℃に加熱されている。この加熱はフラッシュ装置出口から反応装置4の入り口まで引き続き行われる。反応装置4は、内部にヘリオバックNo. 4が165ml充填され、内径が25mm、長さが400mmのステンレス製の円筒からなり、250mmの長さがマントルヒーターにより周囲から加熱される。このとき全装置内は真空ポンプ8により0.5mmHgの圧力に減圧されている。加熱部中央の反応管外表面温度が500℃、530℃、560℃、600℃、650℃となるように加熱した条件で反応を行い、反応生成物を回収した。それぞれの温度での5-シクロヘキサデセン-1-オンの収率および2-ビニルシクロデカノールの回収率を図2に示す。図2において、■は5-シクロヘキサデセン-1-オンの収率を示し、●は2-ビニルシクロデカノールの回収率を示す。図2に示されるように、500~600℃の加熱温度においては、5-シクロヘキサデセン-1-オンの収率は約87%であり、2-ビニルシクロデカノールの回収率はほぼ100%である。また、650℃においては、5-シクロヘキサデセン-1-オンの収率は68%、2-ビニルシクロデカノールの回収率は66%であった。

【0033】比較例

加熱温度を700℃とすること以外は実施例2を繰り返した。結果を図2に示すが、5-シクロヘキサデセン-1-オンの収率は44%であり、2-ビニルシクロデカノールの回収率は23%であった。

【0034】なお、この比較例においては、分解のためと考えられるが、減圧度は4.1mmHgに落ちた。

【0035】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の製造法および製造装置により、次のような効果を得ることができる。

【0036】(1) 1, 2-ジビニルシクロデカノールの5-シクロヘキサデセン-1-オンの転換を高真空下、気相状態で行うため、液相反応に比べ分子間距離が大きく、このため分子間の重合等の副反応が起きず、高収率、短時間で副反応を伴うことなく5-シクロヘキサデセン-1-オンを得ることができる。

【0037】(2) 反応に際し溶媒を用いず、反応と同時に蒸留も行われるため、ヤニ抜き蒸留、溶媒回収等の後処理が不要で、しかも連続運転が可能で、量産化、自動化(無人化)が可能であり、工業的に優れている。

【0038】(3) 反応原料として粗製品を使用した場合においても、反応原料中の2-ビニルシクロデカノンなどの有用物質の分解、異性化反応などの副反応が起きず、未反応の有用物質をほぼ100%反応後回収できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の5-シクロヘキサデセン-1-オン製造装置の一実施例である。

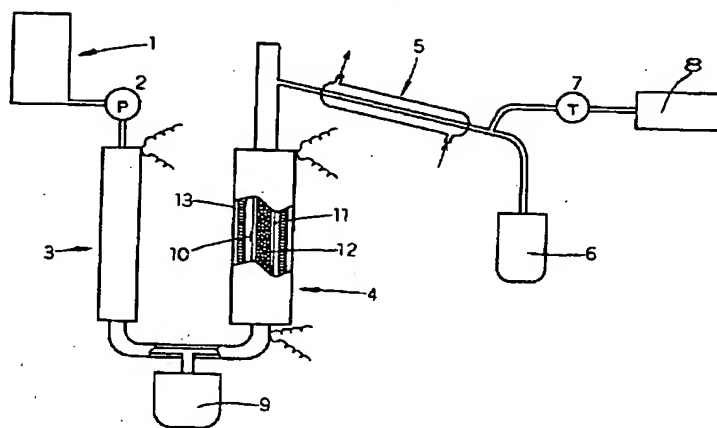
【図2】反応装置の加熱温度を変えた場合における、5-シクロヘキサデセン-1-オンの収率 (■) および2-ビニルシクロデカノンの回収率 (●) を示すグラフである。

【符号の説明】

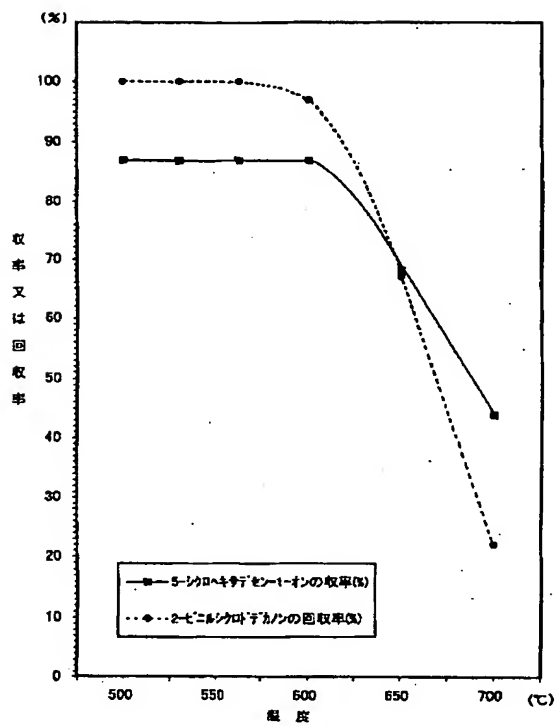
- 1 原料容器
- 2 定量ポンプ
- 3 フラッシュ装置
- 4 反応装置

- 5 冷却装置
- 6 反応生成物回収容器
- 7 塩酸ガストラップ装置
- 8 減圧装置
- 9 非気化物回収容器
- 10 温度計
- 11 反応管
- 12 充填物
- 13 加熱体

【図1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 天野 章
 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番11号 高
 砂香料工業株式会社総合研究所内